УДК 628.168.3

РАЗРАБОТКА ИНГИБИТОРА ПРОЦЕССОВ ОТЛОЖЕНИЙ СОЛЕЙ ЖЕСТКОСТИ И КОРРОЗИИ В ВОДНЫХ СРЕДАХ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ФОСФОНАТА ДЛЯ СИСТЕМ ОБОРОТНОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ ПРЕДПРИЯТИЙ ХИМИЧЕСКОЙ И КОКСОХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Г.В. Ушаков, Г.А. Солодов, С.В. Мочальников

Кузбасский государственный технический университет, г. Кемерово
E-mail: sna.httt@kuzstu.ru

Приведены результаты лабораторных исследований, которые показывают, что композиция из фосфорорганического комплексона ОМЭД (соль 1-оксиэтилиден-дифосфоновой кислоты с 2-диметил-амино-метилфенолом) и сульфата цинка является эффективным ингибитором коррозии и солеотложений в водных средах. Поэтому она может быть применена для стабилизационной обработки оборотной воды в системах оборотного охлаждения промышленных предприятий.

В настоящее время водооборотные циклы (ВОЦ) на химических и коксохимических предприятиях эксплуатируются с низкими коэффициентами упаривания оборотной воды. Расчеты показывают, что увеличение коэффициента упаривания с 1,5 до 2,0 позволит уменьшить потребление речной воды на подпитку водооборотного цикла в 3 раза, а сброс продувочных вод в 5...7 раз. Учитывая большую мощность оборотных систем водяного охлаждения, такое изменение режима их работы приведет к огромной экономии воды и уменьшению расходов сбрасываемых стоков [2, 3].

Увеличение коэффициента упаривания оборотной воды приводит к пропорциональному увеличению ее солесодержания, щелочности, жесткости, концентрации взвешенных веществ, органических и неорганических соединений. В результате этого в системе оборотного водоснабжения интенсифицируются процессы биологических обрастаний, нарушается стабильность оборотной воды и повышается ее коррозионная активность. Нарушение стабильности оборотной воды приводит к выделению карбоната кальция из раствора в твердом виде и отложению его на теплообменных поверхностях.

В системах оборотного водоснабжения протекают также процессы коррозии теплообменного оборудования и биологических обрастаний. Твердые продукты этих процессов, а также грубодисперсные примеси, вносимые в систему с воздухом (в градирнях) и с добавочной водой, отлагаются на теплообменных поверхностях одновременно с карбонатом кальция, образуя отложения, толщина которых часто достигает нескольких миллиметров. Эти отложения обладают низкой теплопроводностью и существенным образом ухудшают процесс теплопередачи. Вследствие этого снижается производительность технологических установок, ухудшается качество продукта, увеличиваются потери сырья и т. п.

Таким образом, простое увеличение коэффициента упаривания оборотной воды ухудшает тепловой режим работы теплообменного оборудования, увеличивает число остановок его на чистку, сокращает срок

службы. Поэтому в практике водоснабжения особую актуальность приобрела проблема сохранения стабильности оборотной воды, уменьшения ее коррозионной активности и склонности к биогенным обрастаниям. В настоящее время наиболее эффективным путем ее решения является обработка оборотной воды ингибиторами коррозии и солеотложений [4, 5].

Увеличение коэффициента упаривания оборотной воды и применение для этой цели ингибиторов коррозии и солеотложений в системах оборотного водоснабжения с открытыми охлаждающими элементами (градирнями) связано с двумя негативными моментами. Первый – это появление компонентов ингибитора в оборотной воде, выводимой из системы для стабилизации минерального состава оборотной воды. Эта вода называется продувочной и сбрасывается в ливневую канализацию промышленного предприятия. Второй негативный момент связан с выбросом капельной влаги в атмосферу промышленной площадки из градирен ВОЦ, следовательно, с дополнительным загрязнением атмосферного воздуха.

Поэтому ингибиторы, применяемые в системах оборотного водоснабжения, наряду с высокой эффективностью защиты теплообменного оборудования от коррозии и отложений солей жесткости должны обладать низкой токсичностью [6].

Разработка эффективных малотоксичных ингибиторов коррозии и солеотложений в водных средах является сложной задачей, требующей решения вопросов, к которым относятся:

- исследование ингибирующих и стабилизирующих свойств соединений, используемых в качестве ингибиторов коррозии и солеотложений;
- разработка ингибирующих и стабилизирующих составов, включающих данные комплексоны и добавки, повышающие степень защиты металла от коррозии и биологических обрастаний.

Нами были проведены исследования в направлении разработки ингибитора коррозии и солеотложений, за основу которого выбрана соль 1-оксиэтилидендифосфоновой кислоты с 2-диметиламино-метилфенолом (комплексон ОМЭД). Опытные партии этого комплексона были синтезированы Стерлитамакским опытным нефтехимическим заводом по технологии, разработанной Казанским химико-технологическим институтом. Формула комплексона имеет вид

$$\left[HO-\overset{O}{\underset{OH}{P}}-\overset{OH}{\underset{CH_3}{C}}-\overset{O}{\underset{OH}{P}}-OH \right] \cdot \left[(CH_3)_2N-CH_2-C_6H_4OH \right]_2$$

Стабильность воды в присутствии комплексона ОМЭД

Для определения стабильности воды нами разработана специальная методика. Сущность этой методики заключается в определении зависимости равновесной концентрации карбоната кальция от щелочности исследуемой воды. По этой методике в 7 конических колб заливают по 200 мл воды с определенным содержанием ионов кальция. Затем колбы ставят на магнитные мешалки и при перемешивании в каждую из них приливают заданное количество раствора карбоната натрия. Концентрацию и количество раствора Na_2CO_3 выбирают таким образом, чтобы в 2–3-х последних пробах выпал осадок карбоната кальция, а в первых пробах осадок не выпадал. Растворы в колбах перемешивают на магнитных мешалках в течении 2-х ч и оставляют стоять неподвижно в течении 24 ч. После этого воду фильтруют и определяют ее щелочность и концентрацию ионов кальция. За равновесные значения этих показателей принимаются данные анализа последние последней колбы, в которой не выпал осадок карбоната кальция. Затем концентрацию ионов кальция в исследуемой воде увеличивают, и определение повторяют вновь. В результате получают вторые равновесные значения щелочности воды и концентрации в ней ионов кальция и т. д.

С использованием описанной выше методики исследована стабильность воды в присутствии различных количеств комплексона ОМЭД. Полученные данные приведены на рис. 1.

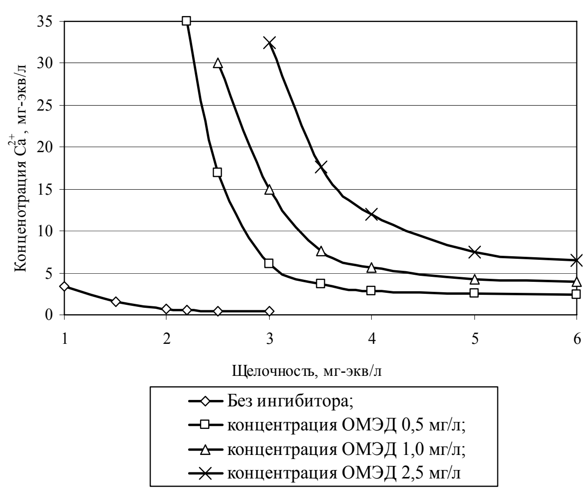


Рис. 1. *Равновесные кривые ионов кальция в воде в присутствии ингибитора ОМЭД*

Физический смысл зависимостей, представленных на этом рисунке, заключается в том, что при значениях концентрации ионов кальция и щелочности, находящихся слева от равновесных кривых, вода обладает стабильностью и не выделяет карбонат кальция в виде осадка. При значениях концентрации ионов кальция и щелочности оборотной воды, находящихся справа от равновесных кривых, вода не стабильна и из нее выделяется в осадок карбонат кальция. Из рис. 1 видно, что в интервале концентраций ОМЭД в воде 1...3 мг/л стабильность воды сохраняется при ее щелочности равной 3...5 мг-экв/л в диапазоне равновесных концентация ионов кальция в воде 2,5...30 мг-экв/л.

Коррозия углеродистой стали в оборотной воде в присутствии комплексона ОМЭД

В лабораторных условиях изучена коррозионная активность воды в присутствии комплексона ОМЭД. В качестве объекта исследования использовали осветленную речную воду из системы технического водоснабжения Кемеровского ОАО «Азот».

Для определения коррозионной активности воды нами разработана лабораторная установка и методика определения скорости коррозии металлических образцов. Схема установки приведена на рис. 2.

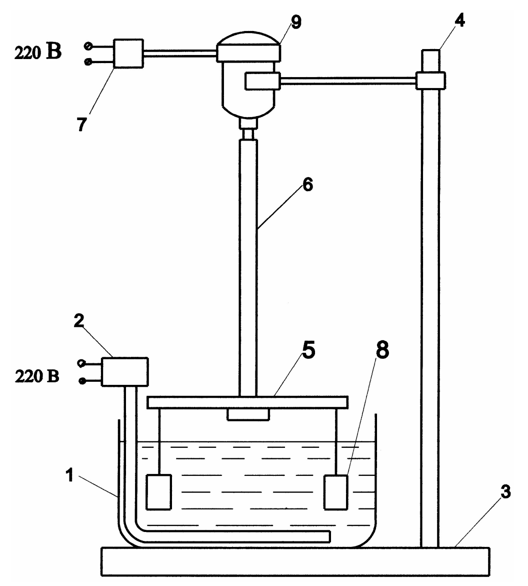


Рис. 2. *Установка для определения коррозионной активности воды: 1) емкость с исследуемой водой; 2) нагреватель с автоматическим регулятором температуры; 3) штатив; 4) кронштейн; 5) вращающийся диск, 6) ось, 7) лабораторный автотрансформатор; 8) контрольные образцы; 9) электродвигатель*

Сущность методики заключается в том, что контрольные образцы из углеродистой стали погружаются в исследуемую воду, находящуюся в емкости – 1 и крепятся к диску – 5, который приводится во вращение электродвигателем – 9. Скорость вращения задают таким образом, чтобы линейная скорость движения образцов соответствовала скорости движения потока воды в трубках промышленных теплообменников. По истечении заданного времени образцы извлекаются из установки и помещаются в 5 % ингибированную уротропином соляную кислоту, которая растворяет продукты коррозии. Затем образцы промываются дистиллированной водой, высушиваются и взвешиваются на аналитических весах.

Коррозионную активность воды в присутствии комплексона ОМЭД оценивали по скорости коррозии в ней образцов из углеродистой стали (Ст.3). Скорость коррозии определяли по убыли веса образцов, погруженных в воду в течение 24 ч при температуре 20...25 °С.

Скорость коррозии образцов определяли по формуле

$$K = \frac{\Delta G}{F\,t},$$

где ΔG – убыль массы образца, г; F – площадь поверхности образца, м^2; t – время эксперимента, ч.

Полученные данные приведены в табл. 1. Они показывают, что присутствие в воде комплексона ОМЭД количестве 0,1...1,0 мг/л уменьшает скорость коррозии по сравнению с неингибированной водой в 1,3...3 раза.

Таблица 1. *Коррозионная активность воды в присутствии комплексона ОМЭД*

Номер опыта	Концентрация, мг/л		Щелочность, мг-экв/л	Скорость коррозии, г/(м^2·ч)	Вид коррозии
	ОМЭД	Zn^{2+}			
1	0	0	1	0,91	Язвенная
2	0,1	0	1	0,26	Точечная
3	0,1	0	3	0,32	Язвенно-точечная
4	0,1	0	5	0,60	
5	0,5	0	1	0,40	
6	1,0	0	1	0,67	

Визуальное изучение поверхности образцов показало, что в отсутствии комплексона ОМЭД коррозия носит язвенный характер. Введение его в воду изменяет характер коррозии и делает ее язвенно-точечной. Поэтому нами был сделан вывод, что использование в качестве ингибитора коррозии и солеотложения одного комплексона ОМЭД является нежелательным и в составе ингибитора коррозии и солеотложений необходим второй компонент, устраняющий точечную коррозию.

Поиск добавки к комплексону ОМЭД в составе двухкомпонентного ингибитора коррозии и отложений

В качестве возможных добавок к комплексону ОМЭД исследовали сульфат цинка, нитрат никеля и кремнекислый натрий, содержащие соответственно ионы Zn^{2+}, NO_3^- и SiO_3^{2-}, ингибирующие процессы коррозии металлов в водных средах.

Опыты проводили на модельных установках, представляющих собой сосуды с оборотной водой, в которые погружали пластинки образцов из углеродистой стали Ст.3. Условия экспериментов были следующие: температура 23...25 °С, перемешивание, насыщение воздухом, время экспериментов 48 ч. Выбор времени был произведен на основании данных экспериментов по кинетике коррозии образцов в оборотной воде, результаты которых показали, что скорость коррозии через 40 ч. составляет 60...80 % от максимального значения и в дальнешем незначительно меняется со временем эксперимента.

Исследуемая вода имела следующий диапазон значений определяемых показателей:

pH	7,4...8,3
Щелочность, мг-экв/л	1,4...2,7
Жесткость, мг-экв/л	2,9...3,7
Солесодержание, мг/л	510...695

Хлориды, мг/д	210...280
Сульфаты, мг/л	19,8...33,1
ХПК	10,1...11,0

Одновременно с коррозионными испытаниями определяли стабильность обротной воды в присутсвии комплексона ОМЭД и исследуемых добавок. Стабильность оборотной воды оценивали по скорости отложений солей жесткости на образцах из нержавеющей стали, которые помещали, в оборотную воду вместе с образцами из углеродистой стали. Скорость отложений определяли по увеличению массы образцов до и после контакта с водой.

Результаты экспериментов представлены в табл. 2, из которой видно, что наиболее эффективной добавкой к комплексону ОМЭД является сульфат цинка.

Таблица 2. *Скорость коррозии углеродистой стали в воде в присутствии ОМЭД и различных добавок*

Концентрация ОМЭД, мг/л	Добавка		Скорость коррозии, г/(м²·ч)	Скорость отложений, г/(м²·ч)
	Формула	Концентрация, мг/л		
0	–	–	0,235	0,002
3	–	–	0,545	0,000
3	$ZnSO_4$	1,0	0,041	0,000
3	$Ni(NO_2)_2$	2,0	0,200	0,000
3	Na_2SiO_3	10,0	0,266	0,000

Коррозия углеродистой стали и отложения солей жесткости в присутствии двухкомпонентного ингибитора ОМЭД – сульфат цинка

Целью данных исследований являлось определение рабочих концентраций в воде ионов цинка и комплексона ОМЭД при обработке оборотной воды ВОЦ двухкомпонентным ингибитором ОМЭФ – сульфат цинка.

Исследовали проводили в два этапа. На первом этапе определяли рабочую концентрацию в воде ионов. Для этого по вышеизложенной методике определяли скорость коррозии в воде углеродистой стали. Концентрация ионов цинка в опытах была равной 1 и 2 мг/л. Концентрация комплексона ОМЭД составляла 0,5...1,0 мг/л. Результаты экспериментов приведены в табл. 3.

Из данных табл. 3 следует, что добавка к комплексону ОМЭД в качестве второго компонента, иона цинка в количестве 1...2 мг/л снижает скорость коррозии углеродистой стали в 10...11 раз. При этом питтинговая коррозия не происходит. Следовательно, концентрация Zn^{2+}, равная 1...2 мг/л, может быть принята в качестве рабочей для двухкомпонентного ингибитора ОМЭД – сульфат цинка.

На втором этапе исследований были проведены эксперименты по определению скорости коррозии в воде, в которых концентрация ионов цинка была неизменной, равной 1 мг/л, а концентрация комплексона изменялась. Полученные данные приведены на рис. 3. Из этого рисунка видно, что при концентрации ОМЭД равной 4...8 мг/л скорость коррозии имеет наименьшие значения. Следовательно, эти концентрации могут быть приняты в качестве рабочих.

Таблица 3. *Коррозионная активность воды в присутствии комплексона ОМЭД и сульфата цинка. Щелочность 1 мг-экв/л. Язвенная коррозия*

Номер опыта	Концентрация, мг/л		Скорость коррозии, г/(м²·ч)
	ОМЭД	Zn^{2+}	
1	0	0	0,91
2	0,1	1	0,083
3	0,5	1	0,076
4	1,0	1	0,059
5	0,1	2	0,035
6	0,5	2	0,051
7	1,0	2	0,042

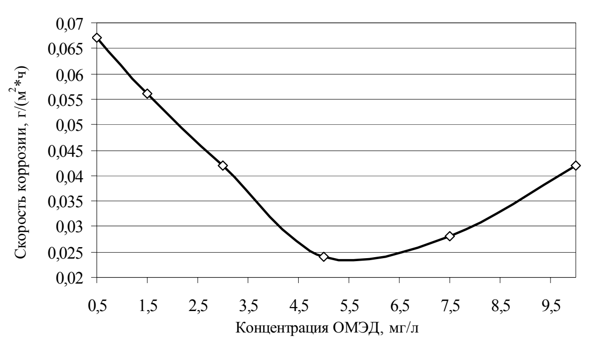


Рис. 3. *Зависимость скорости коррозии углеродистой стали от концентрации комплексона ОМЭД при обработке воды двухкомпонентным ингибитором ОМЭД – сульфат цинка*

Влияние двухкомпонентного ингибитора ОМЭД – сульфат цинка на биологические обрастания в водных средах

Кроме уменьшения коррозии и предотвращения отложений солей жесткости, важным свойством любого ингибитора является способность подавлять жизнедеятельность простейших организмов, развивающихся в водных средах и составляющих основную массу биологических обрастаний на теплообменных поверхностях. Поэтому, после взвешивания образцов из нержавеющей стали, с их поверхности были взяты мазки, помещены на предметное стекло и подвергнуты визуальному исследованию под микроскопом. Результаты исследований показали, что двухкомпонентный ингибитор ОМЭД – сульфат цинка не стимулирует процессы биологических обрастаний в водных средах.

Таким образом, результаты исследований, проведенных в лабораторных условиях, свидетельствуют, что композиция из фосфорорганического комплексона ОМЭД (соль 1-оксиэтилидендифосфоновой кислоты с 2-диметил-амино-метилфенолом) и сульфата цинка является эффективным ингибитором коррозии и солеотложений в водных средах. Поэтому она может быть применена для стабилизационной обработки оборотной воды в системах оборотного охлаждения промышленных предприятий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Павлухина Л.Д. Ракчеева Л.В. и др. Обработка оборотной воды в системе водооборота в ОАО «Воскресенские минеральные удобрения» // Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования: Доклады, тезисы конференции. – М., 2003. – С. 57–61.
2. Алферова Л.А., Нечаев А.П. Создание замкнутых систем водопользования промышленных предприятий и комплексов // Химия и технология воды. – 1990. – Т. 12. – № 6. – С. 534–542.
3. Беличенко Ю.П., Гордеев Л.С. и др. Замкнутые системы водообеспечения химических производств. – М.: Химия, 1996. – 270 с.
4. Талалай А.В., Шукайло Б.Н., Коломиец П.В. Стабилизационная обработка оборотной и теплофикационной воды и удаление отложений с поверхностей нагрева и охлаждения. // Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования: Доклады, тезисы конференции. – М., 2003. – С. 55–56.
5. Гаврилов Н.Б. Высокоэффективные комплексные программы реагентной обработки оборотных охлаждающих циклов на основе отечественных реагентов // Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования: Доклады, тезисы конференции. – М., 2003. – С. 49–54.
6. Сороченко В.Ф. Безнакипная эксплуатация водооборотных циклов с минимальным экологическим риском. // Химия и технология топлив и масел. – 1998. – № 4. – С. 50–52.

Поступила 22.05.2006 г.

УДК 662.749.33